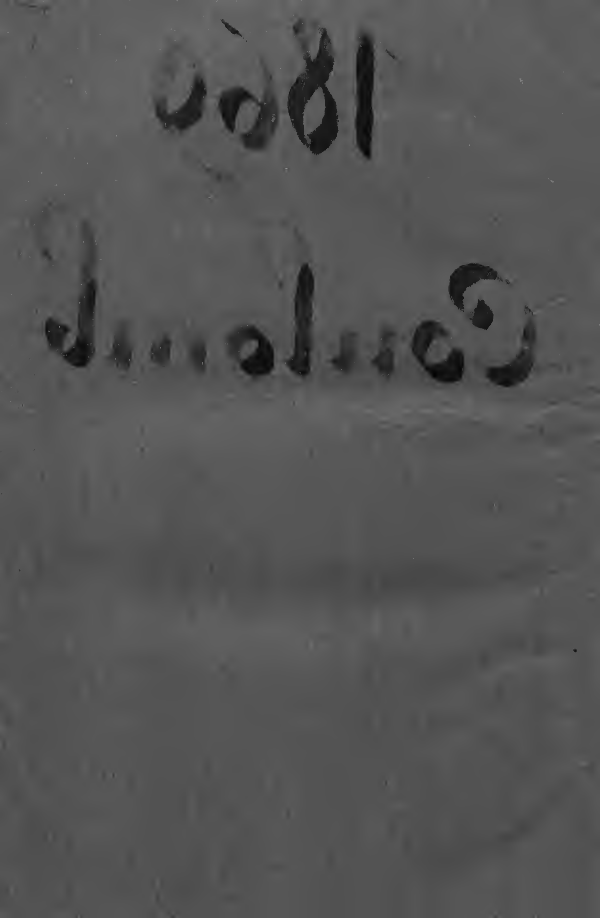
1869

Coulomb



ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

ESSAI

SUR

LE PHOSPHORE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

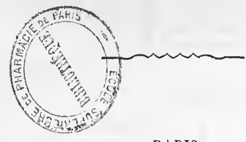
Le 10 *juillet* 1869,

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE,

PAR

Julien COULOMB,

Né à Toulon (Var).



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

rue Monsieur-le-Prince, 31

1869

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur;
Chatin, professeur titulaire;
Chevallier, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	Pharmacie.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
N.	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Gavarret.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.— *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE

DE MON EXCELLENTE MÈRE

A MON PÈRE BIEN AIMÉ

A MA BONNE SŒUR

Témoignage de ma reconnaissance et de mon amour.

A MES PARENTS

A TOUS MES AMIS

A M. LE D[r] POGGIALE

MEMBRE DU CONSEIL DE SANTÉ DES ARMÉES ET DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE.

Témoignage de reconnaissance et de respect.

A MES PREMIERS MAÎTRES

M. LE Dr MARROIN

MÉDECIN EN CHEF DE LA MARINE.

M. LE Dr JULES ROUX

DIRECTEUR DU SERVICE DE SANTÉ DE LA MARNE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE.

M. LE Dr BARALLIER

MÉDECIN EN CHEF DE LA MARINE.

M. LE Dr OLLIVIER

MÉDECIN EN CHEF DE LA MARINE.

M. LE Dr FONTAINE

PHARMACIEN EN CHEF DE LA MARINE.

PRÉPARATIONS

PRODUITS CHIMIQUES.

Morphine.

Strychnine.

Acide phosphorique.

Pyrophosphate de fer citro-ammoniacal.

Phosphate de soude cristallisé.

PRODUITS PHARMACEUTIQUES.

Huile de belladone.

Teinture d'iode.

Extrait de ratanhia.

Poudre de quinquina.

Eau-de-vie allemande.

ESSAI

SUR

LE PHOSPHORE



INTRODUCTION

Quand on parle de phosphore aujourd'hui, il n'est personne qui ne comprenne immédiatement qu'il est question de ce corps simple, inflammable, lumineux dans l'obscurité avec lequel on fabrique les allumettes chimiques; il n'en fut pas toujours ainsi : Depuis 1677 jusqu'à une certaine époque qui n'est éloignée de nous que de 70 ans à peine, le mot phosphore (de φως, lumière, et φερω, je porte) s'appliquait à tous les corps capables de répandre de la lumière dans l'obscurité.

On les divisait en phosphores naturels et en phosphores artificiels; c'est ainsi, que parmi les phosphores naturels on citait :

Les vapeurs lumineuses qui, sans les offenser, avaient léché les cheveux du jeune Ascagne;

Les Fulgores dont la tête est une véritable lanterne;

Les vers luisants, les lampyres dont les femelles brillent d'une lumière si vive pendant la nuit, alors qu'elles veulent attirer leur mâle ou se défendre d'un ennemi;

Les taupins, dont la lumière est si forte, qu'elle peut éclairer les indiens dans leurs voyages nocturnes;

Les essaims d'insectes, qui dans les pays méridionaux, pendant les nuits d'été, remplissent l'air et le font paraître étincelant de toutes parts;

Certains poissons qui, commençant à s'altérer, jettent dans l'obscurité une lumière extrêmement douce;

Ces viandes, qui dans les boucheries se couvrent quelquefois de taches lumineuses;

Cette matière ou brute ou organisée, qui portée sur la surface de la mer, se convertit en torrents de feu sous l'éperon du vaisseau et sous la rame du marinier;

Les étoiles filantes qui continuent à luire, jusqu'à ce que la matière combustible qu'elles contiennent, soit consumée;

Les corps qui deviennent lumineux par le frottement comme le poil des animaux, la grammatite fibreuse, le sucre, le suif;

Ceux qui deviennent lumineux par collision, comme les pierres, le quartz, etc...;

Tous les corps qui après s'être allumés pour ainsi dire à la clarté du jour, continuent au moins pendant quelques minutes, à luire dans l'obscurité, tels que le bois de sapin sec, le coton, le tartre, le sucre, les os, les dents, les bézoards, les coquilles d'œuf, les diamants et différentes espèces de terres, ce qui faisait dire à Beccari, que

dans la nature, aucun corps n'est parfaitement obscur.

Les phosphores artificiels, eux, se divisaient en deux tribus :

La première comprenait : Toutes les matières que l'art rend phosphorescentes, en employant, soit comme pour la chair des animaux, les os, les colles de bœuf, de poisson, le fromage, les amandes, etc., la chaleur, la dessiccation, la cuisson; soit, comme pour la pierre de Bologne (1), les spath, les albatres, les marbres, les gypses, etc...; la calcination plus ou moins prolongée, qui y cause des changements considérables; soit, comme pour le phosphore de Baudoin (2), le pyrophore de

(1) Sulfate de baryte. Cette pierre calcinée avec du blanc d'œuf ou d'autres matières organiques, qui remplissent l'office du charbon, donne le phosphore de Bologne, que Lemery appelle éponge de lumière. On doit la découverte de ce phosphore artificiel à Casciorolo (1602).

(2) Nitrate de chaux calcinée. Voici comment Kunckel raconte la découverte du phosphore de Baudoin.

Il y avait à Grossenhayn, en Saxe, un savant baillif du nom de Baudoin (Balduin), qni vivait dans la plus grande intimité avec le docteur Früben. Un jour il leur vint à tous deux l'idée de chercher un moyen de recueillir l'esprit du monde (*spiritum mundi*). Dans ce dessein, ils prirent de la craie pour la dissoudre dans de l'esprit de nitre, ils évaporèrent la solution jusqu'à siccité et exposèrent le résidu à l'air dont il attira fortement l'eau (humidité); par la distillation, ils obtinrent cette eau absorbée à l'air. C'était là leur esprit du monde qu'ils vendaient 12 groschen le loth (environ 2 francs les 25 grammes).

Tout le monde, seigneurs et vilains, voulaient faire usage de cette eau.

On peut bien s'imaginer que la foi a opéré ici des miracles; car l'eau de pluie aurait été aussi bonne.

Baudoin cassa un jour une cornue où il avait calciné de la craie avec de l'esprit de nitre et remarqua que le produit qui y restait

Homberg (1), en se servant de dissolutions, de mélanges et d'un feu violent (1).

La seconde tribu ne comprenait que le phosphore proprement dit (Aerial noctiluca) corps qui luit dans l'obscurité sans avoir besoin d'être préalablement exposé à la lumière du soleil.

Comme il est facile de le voir, on confondait à cette époque les mots de phosphore et de corps phosphorescents; de là cette profusion de phosphores.

Aussi, aujourd'hui a-t-on bien le soin de distinguer le mot phosphore qui représente une substance particulière du mot phosphorescence qui exprime une propriété générale.

Le phosphore diffère en effet essentiellement des substances phosphorescentes, en ce que ces dernières ne deviennent lumineuses que par accident, tandis que le phosphore est un corps simple, non-seulement lumineux, mais inflammable, qui doit la propriété d'être sans cesse lumineux dans l'obscurité avec le contact de l'air, à sa nature combustible particulière et à sa grande affinité pour l'oxygène.

Il ne m'appartient pas ici d'examiner jusqu'à quel point l'application du mot phosphore à tous ces corps était juste, pas plus que de discuter si ces phénomènes de

luisait dans l'obscurité et qu'il n'avait cette propriété qu'après avoir été exposé à la lumière du soleil.

(1) Chlorure de calcium. Voici en quels termes Homberg lui-même enseigne à préparer son phosphore : « Prenez une partie de sel ammoniac en poudre, et deux parties de chaux vive, mêlez-les exactement, remplissez-en un creuset, et mettez-le à un petit feu de fonte.

phosphorescence sont dus à l'électricité, ou comme le prétendait Dessaignes, si c'est l'eau qui est la source commune de toutes les phosphorescences qui ne sont pas le résultat d'une combustion et de toutes celles qui ont lieu par collision; si pour d'autres, il est dû à un dégagement d'hydrogène phosphoré; si enfin, la phosphorescence de la mer est due à des animalcules comme Nollet et Vianelli l'ont prétendu, ou bien si elle est due à une substance huileuse ou gélatineuse, plus ou moins composée, émanant des poissons.

Je dois rentrer dans le cadre que je me suis tracé et ne m'occuper que du phosphore proprement dit, des différents états sous lesquels il se présente à nous et de sa recherche dans les cas d'empoisonnement suivi de mort.

Historique et préparation du phosphore.

C'est à un habitant de Hambourg, l'alchimiste Brandt, un philosophe par le feu, un souffleur, un disciple d'Hermès, comme on les appelait alors, que l'on doit la découverte du phosphore.

Comme toutes les grandes découvertes des Alchimistes, celle-ci fut due au hasard.

Brandt qui faisait en 1669 selon les uns et selon d'autres en 1677, des recherches sur l'urine humaine dans l'espérance trompeuse d'y trouver la pierre philosophale, en retira le phosphore qu'il ne cherchait pas.

Brandt ne divulgua pas son procédé, mais il le vendit à un nommé Krafft moyennant une somme de 200 thalers (environ 800 fr.).

Krafft passa en Angleterre où il gagna beaucoup d'argent en faisant voir son phosphore comme une curiosité.

Cependant, peu de temps après, Kunckel, en Allemagne et Boyle, en Angleterre, ayant appris la découverte de Brandt, firent aussi des recherches sur l'urine et eurent le même succès que lui; ils donnèrent à leur produit le nom de phosphore glacial (*glacial noctiluca or*, *phosphorus*).

Chose curieuse, on oublia rapidement le premier auteur de la découverte, et cette nouvelle substance prit le nom ou de phosphore de Kunckel ou de phosphore d'Angleterre; ce ne fut que bien longtemps après que l'on s'accorda à attribuer cette grande découverte à celui qui y avait réellement droit.

Boyle, Kunckel et d'autres chimistes publièrent leurs procédés, qui tous, comme celui de Brandt consistaient à distiller avec du sable ou des matières calcaires de l'urine putréfiée et concentrée, puis, à traiter le résidu par le charbon en poussant la distillation à une très-haute température.

Comme toujours on ne songea pas sérieusement en France à les exécuter; ce ne fut qu'en 1737, qu'un étranger apporta le sien et le communiqua à l'académie des sciences.

Il fut acheté par le gouvernement et une commission composée de MM. Duhamel, Hellot, Geoffroi et Dufay, chimistes et physiciens distingués, fut chargée de faire un rapport.

Le procédé leur réussit parfaitement et ces savants

firent, avec la plus grande exactitude, une description de la préparation du phosphore.

C'est par ce procédé que Rouelle aîné prépara du phosphore dans le cours qu'il ouvrit à Paris en 1740.

En 1743, Marggraf proposa une nouvelle méthode plus simple, consistant à mêler un sel de plomb avec l'extrait d'urine et du charbon et à distiller le tout ensemble; malgré cela, on n'obtenait toujours que de très-petites quantités de phosphore, aussi, ce corps n'était-il qu'un simple objet de curiosité dans les laboratoires de chimie et dans les cabinets de physique.

Il en fut ainsi pendant une trentaine d'années; mais en 1774, deux chimistes Suédois Gahn et Scheele, ayant reconnu que les os des animaux, jusqu'à ce moment regardés comme une substance calcaire seulement, étaient une composition d'acide phosphorique et de chaux, indiquèrent un procédé pour en retirer le phosphore plus facilement et avec moins de frais.

Ce procédé remanié et perfectionné en France par Nicolas et par Pelletier, consiste aujourd'hui à prendre des os d'animaux adultes, en donnant la préférence à ceux de mouton qui, moins compactes et plus faciles à attaquer, donnent relativement une quantité plus considérable de phosphore.

Il sont formés d'après Berzélius de :

Matières animales d'où on retire la gélatine.	51,»
Phosphate basique de chaux.. . . .	37,7
Carbonate de chaux..	10,»
Sels divers..	1,3
Total.	100

On les calcine fortement. Ils deviennent d'abord noirs, puis blancs; ils sont alors composés de :

Phosphate basique de chaux	77, »
Carbonate de chaux	20, »
Sels divers	3, »
Total.	100

On les pulvérise et on en forme des masses d'environ 6 kilogrammes.

On les met dans des baquets de bois et on en fait avec de l'eau une bouillie épaisse; cela fait, on traite chaque masse par 4 à 5 kilogrammes d'acide sulfurique, puis on ajoute environ 20 kilogrammes d'eau et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures.

Par cette opération, l'acide carbonique se dégage, il se forme du sulfate de chaux insoluble, et le phosphate basique passe à l'état de phosphate acide de chaux qui se dissout dans l'eau.

On décante, on lave plusieurs fois le sulfate de chaux pour en retirer tout le phosphate acide et on mélange les eaux mères que l'on concentre dans de grandes chaudières de cuivre ou de plomb jusqu'à consistance sirupeuse, en ayant le soin d'enlever le sulfate de chaux qui se précipite. On mélange ce liquide avec le quart de son poids de charbon de bois en poudre, on introduit cette masse dans une bassine de fonte et on la dessèche jusqu'au rouge naissant; on n'arrête cette dessiccation que lorsque la masse commence à dégager quelques vapeurs de phosphore.

On l'introduit alors dans une cornue de grès recouverte d'une couche delut réfractaire et on porte à la

température du rouge vif; le phosphore distille et va se condenser dans un récipient contenant de l'eau.

Voici la théorie de cette préparation :

$$(CaO)^3, PhO^5 + 2\,(SO^3,HO) = CaO, (HO)^2, PhO^5 + 2\,CaO, SO^3.$$
$$2\,(CaO, PhO^5) + C^5 = C^5O^5 + (CaO)^2, PhO^5 + Ph.$$

Un nouveau procédé d'extraction du phosphore, a été proposé par Pleck.

Il fait dissoudre les os dans l'acide chlorhydrique et évapore la dissolution à 38° pour que le biphosphate de chaux cristallise; l'évaporation des eaux mères donne de nouveaux cristaux; puis les dernières eaux mères sont saturées par de la chaux, et le phosphate basique de chaux qui se précipite est conservé pour une nouvelle opération. Quant au biphosphate de chaux, on le sèche en l'exposant sur un plancher poreux au-dessous duquel on raréfie l'air. On le mêle ensuite avec du charbon et on distille dans des cylindres de terre.

On retire par ce procédé de 6 à 7 kilogrammes de phosphore de 100 kilogrammes d'os, tandis que l'on n'en obtient que 5 kilogrammes par le procédé ordinaire.

Qu'il soit préparé par l'un ou par l'autre de ces procédés, le phosphore est loin d'être pur, il contient du charbon et divers corps qui ont été entraînés pendant la volatilisation; pour le débarrasser de ces corps étrangers on le fond sous l'eau, on le mélange avec du noir animal qui le décolore, on le refroidit, on l'enferme dans une peau de chamois et on le fait de nouveau fondre sous l'eau; le phosphore passe à travers les pores de la peau et abandonne le charbon; cela fait, on le moule en l'as-

pirant dans des tubes qu'on plonge ensuite dans l'eau froide.

Mais si le phosphore est destiné à l'usage de la médecine, il n'est pas mauvais, en le moulant, de lui faire subir une nouvelle purification.

Pour cela, on bouche l'extrémité la plus étroite du tube avec un bouchon, on y introduit de l'eau distillée et des fragments de phosphore et on fait fondre celui-ci. En ayant le soin de tenir le phosphore fondu pendant quelque temps, les impuretés s'en séparent et montent à la surface; il est facile de les enlever et on obtient ainsi du phosphore beaucoup plus pur.

Ainsi obtenu et purifié, le phosphore est un corps simple essentiellement polimorphe qui, suivant certaines conditions de température peut facilement changer d'état et même perdre ou acquérir des propriétés physiques et chimiques tout à fait différentes de celles qu'il possédait primitivement.

C'est ainsi qu'il peut se présenter à nous sous quatre états différents; incolore, blanc, noir et rouge.

Phosphore incolore. — Solide à la température ordinaire, incolore, d'une apparence cornée, assez mou pour être rayé par l'ongle, se laissant traverser par la lumière, il répand à l'air une odeur caractéristique comparable à celle de l'ail

On a cru pendant longtemps que cette odeur lui était propre, mais il est suffisamment démontré aujourd'hui qu'elle est due à l'ozone qui se forme quand le phosphore est en contact avec l'air.

Il s'enflamme facilement, surtout par le frottement.

Quand il est bien pur, le phosphore doit toujours être incolore, mais le plus souvent, dans le commerce, il a une teinte jaune ou verdâtre.

Cette coloration est due, d'après M. Dupasquier, à la présence d'une petite quantité de phosphure d'arsenic, l'acide sulfurique employé à sa préparation, étant lui-même souvent arsénical. Il est facile en effet de constater la présence de ce corps; on n'a pour cela qu'à dissoudre le phosphore dans l'éther, on sépare le phosphure d'arsenic insoluble; si l'on fait passer le phosphore à l'état d'acide phosphorique, par l'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité jaune de sulfure d'arsenic.

Le densité du phosphore est, suivant Orfila, de 1,840; selon Frémy, de 1,77; selon Regnault, de 1,83; et celle du phosphore liquide, de 1,88.

Sa densité de vapeur, est d'après M. Dumas, de 4,355 et d'après M. Regnault, de 4,326, ce qui donne 5 gr. 585 pour le poids du litre de cette vapeur; elle correspond à un volume.

Le phosphore fond à 44° et entre en ébullition à 290°. Sa grande affinité pour l'oxygène, oblige à ne le faire entrer en ébullition que dans une atmosphère qui soit sans action sur lui, telle que le gaz hydrogène, l'acide carbonique, etc.

La chaleur spécifique du phosphore ordinaire solide est, selon M. Regnault, de : 0,1740 entre —7°, et + 10°; et 0,1887 entre + 10° et + 30°.

Celle du phosphore liquide est, selon M. Desains, de

0,2006 entre + 45° et 50°, et de 0,2045 entre + 44°,2 et 51° d'après M. Person.

Desains a trouvé pour sa chaleur latente 5,4.

La formule du phosphore est Ph ou P.

Son équivalent, suivant Schrœtter, est 31,0274 ; on admet aujourd'hui qu'il varie entre 31 et 32, mais plus généralement 31 ; il ne représente que 1 volume de vapeur.

Son affinité pour l'oxygène donne lieu à plusieurs composés ; ce sont :

Acide phosphorique PhO^5
— phosphoreux PhO^3
— hypophosphoreux PhO
— phosphatique $Ph^3O^{13} = PhO^3 + 2PhO^5$
Oxyde de phosphore Ph^2O.

Le phosphore est presque insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans le protochlorure de phosphore, les corps gras, les huiles fixes, les huiles volatiles, l'alcool, l'éther et surtout dans le sulfure de carbone, qui est sans contredit son meilleur dissolvant ; ce dernier peut en effet en dissoudre 20 fois son poids.

Il se dissout aussi très-bien dans l'acide azotique et l'eau régale, en passant à l'état d'acide phosphorique.

Le phosphore peut affecter plusieurs formes cristallines ; c'est ainsi, que, si on le laisse refroidir lentement après l'avoir fondu sous l'eau bouillante et si, quand sa surface est solidifiée, on la brise en un point et qu'on fasse écouler la portion encore fluide qui est au-dessous, on trouve l'intérieur tapissé d'aiguilles prismatiques ou de cristaux qui sont des octoèdres allongés ; tandis que,

si on le fait dissoudre dans le sulfure de carbone, on l'obtient sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

On peut aussi l'obtenir sous forme de poudre ; pour cela, on le fait fondre ssus l'eau et on l'agite dans ce liquide jusqu'à complet refroidissement.

On arrive aussi au même résultat, en le faisant dissoudre dans l'éther, par exemple, et en le précipitant de sa dissolution par l'eau.

Le phosphore se combine en trois proportions avec l'hydrogène; on connaît :

Un phosphure liquide PhH^2
— solide Ph^2H
— gazeux PhH^3

Il s'unit directement au soufre, au chlore, à l'iode et au brome.

La propriété la plus manifeste du phosphore, qui lui a valu le nom sous lequel on le désigne, est la phosphorescence.

Les chimistes n'ont pas toujours été d'accord sur la nature de ce phénomène; le plus grand nombre, Spallanzani entre autres, l'ont attribuée à la combinaison lente du phosphore avec l'oxygène; d'autres, et parmi eux Berzélius, pensaient que ce phénomène devait être attribué à la vaporisation du phosphore; en effet, disaient ces observateurs, le phosphore brille dans l'azote et l'hydrogène purs, dans le vide barométrique même, et l'action ne s'arrête que lorque l'espace est saturé; mais Fisher a démontré dans ces dernières années que, si la phosphorescence avait lieu dans le vide barométrique, c'est que le vide n'était pas parfait et qu'on ne pouvait

obtenir de phosphorescence dans l'azote et dans l'hydrogène que si ces gaz contenaient une certaine quantité d'air.

Si on met du phosphore dans l'oxygène pur, on n'obtiendra la phosphorescence qu'en élevant la température à + 20°; dans l'air atmosphérique, on ne l'obtiendra qu'au-dessus de 0° ; toutefois, on pourra, selon Schœnhein, l'obtenir à — 3°, en faisant réagir l'électricité et surtout la positive. On obtiendra, selon le même auteur, le même résultat en faisant intervenir l'éponge de platine et l'argent obtenu après la réduction de son acétate.

La diminution de pression favorise la combustion lente du phosphore ; l'augmentation de pression retarde au contraire la phosphorescence ; M. Marchand prétend que, dans l'air libre, sous une pression de 2 atmosphères, la phosphorescence est nulle.

Certaines substances, telles que l'alcool, l'éther, le naphte, le chlore, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène bicarboné, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, la créosote, l'acide sulfureux, s'opposent aussi à la phophorescence.

M. Cottereau fils se sert des vapeurs de phosphore pour distinguer les taches d'arsenic de celles d'antimoine, obtenues par l'appareil de Marsh. Les vapeurs de phosphore font en effet disparaître en quelques heures les taches d'arsenic, tandis que celles d'antimoine résistent plusieurs jours. Si l'on fait arriver alors un léger courant d'hydrogène sulfuré sur la soucoupe où se trouvaient les taches, elles reparaissent immédiatement en conser-

vant leur forme ; celles d'arsenic en jaune, et celles d'antimoine en rouge orangé.

Enfin, à cause de sa grande affinité pour l'oxygène, on ne peut conserver ce métalloïde que sous l'eau privée d'air, en ayant soin aussi d'entourer le flacon d'un papier noir qui empêche l'action des rayons lumineux.

Le phosphore ordinaire est excessivement vénéneux, Lœbenstein-Lœbel d'Iéna, rapporte qu'un aliéné périt après en avoir pris 1/8e de grain.

Phosphore blanc. — Un morceau de phosphore incolore qui est resté pendant quelque temps sous l'eau dans un flacon qui laisse pénétrer la lumière solaire, ne tarde pas à devenir opaque et à se recouvrir d'une couche blanchâtre plus ou moins épaisse ; c'est quand il a subi cette nouvelle modification qu'il porte le nom de phosphore blanc.

Pour M. Pelouze, ce nouveau corps est analogue à l'hydrate de chlore, c'est pour lui un hydrate de phosphore contenant 4 équivalents de phosphore pour 1 équivalent d'eau et qui se décompose à 70° en phosphore et en eau.

Henry Rose y considère l'eau à l'état hygroscopique.

Mulder considère ce corps comme un composé d'oxyde de phosphore et d'hydrogène phosphoré, et la preuve, dit-il, c'est que dans le vide ou en présence de l'acide sulfurique, il se régénère du phosphore pur et de l'eau.

Enfin M. Marchand pense que l'opinion émise par M. Henry Rose est la vraie.

Phosphore noir. — C'est à M. le baron Thénard que l'on doit la connaissance de cet état particulier du phosphore : ce savant chimiste l'obtint en mettant du phosphore dans un tube contenant de l'eau distillée, en le chauffant jusqu'à 70° et en le plongeant subitement dans l'eau froide. Un fait remarquable, c'est que par la fusion, il reprend sa transparence, pour redevenir noir encore par un nouveau refroidissement.

On peut aussi obtenir du phosphore noir, en touchant avec une tige de cuivre, un globule de phosphore au moment où il va se refroidir.

Toutefois, un fait à signaler, c'est qu'on ne pourra obtenir ce corps, qu'à la condition de se servir de phosphore qui aura été distillé huit à dix fois.

Phosphore rouge. — Lorsqu'on expose du phosphore incolore à l'action des rayons solaires, soit dans le vide, soit dans un gaz sans action sur lui, tel que l'hydrogène, l'acide carbonique, l'azote, on ne tarde pas à lui voir prendre la couleur rouge.

Pendant longtemps les chimistes ne furent pas d'accord sur nature de cette modification du phosphore, beaucoup d'entre eux considéraient ce nouveau corps comme oxyde Ph^2O semblable à celui qui se produit par la combustion du phosphore avec une petite portion d'oxygène.

Berzélius le premier, le considéra comme un état allotropique.

L'opinion de ce savant chimiste fut confirmée par M. Schrœtter, qui s'occupa, en 1849, de l'étude de ce

corps et publia peu de temps après sur le phosphore rouge un travail complet qui a fait connaître ses propriétés curieuses qui le différencient en tant de points du phosphore ordinaire.

D'après ce chimiste, ce n'est pas seulement par l'action de la lumière solaire qu'on peut lui donner naissance, mais on peut l'obtenir aussi par la chaleur. Ainsi le phosphore ordinaire que l'on chauffe à 215°, prend une belle couleur carmin, s'épaissit et devient opaque. Entre 240° et 250°, le changement se fait encore plus rapidement, surtout sous l'influence des rayons solaires.

Ce phosphore se présente tantôt en poudre, tantôt en masse ; il offre un éclat métallique imparfait et paraît noir dans ses cassures qui sont conchoïdes. Il ressemble beaucoup au fer hématite qui s'en distingue cependant par sa nature fibreuse.

Le phosphore rouge ne s'évaporise pas à l'air et est d'une consistance assez dure.

M. Schrœtter, après être parvenu à une température de 250°, à transformer le phosphore incolore en phosphore rouge, poussa la température jusqu'à 280° et 290°, il remarqua alors que le phosphore rouge prit l'état gazeux et se condensa sous forme de gouttelettes incolores.

Le même résultat s'obtient aussi avec une température de 260° si on opère dans une atmosphère d'acide carbonique. Il n'y a aucun dégagement ni aucune absorption de gaz pendant la durée de l'opération, si l'atmosphère était parfaitement pure.

Ce phosphore ainsi obtenu reste parfaitement liquide au froid : M. Schrœtter en a conservé à cet état, pendant plus d'un mois, à la température de 5° centigrades.

Le phosphore rouge est insoluble dans le sulfure de carbone qui dissout au contraire très-bien le phosphore ordinaire ; aussi, s'est-on servi de cet agent pour débarrasser le phosphore rouge du phosphore ordinaire qu'il peut contenir ; cela fait, on purifie le phosphore rouge par une série de lavages exécutés avec la potasse étendue, l'acide azotique et l'eau pure.

M. Nicklés que la mort a ravi à la science il y a quelques mois, frappé des difficultés qu'on éprouve à purifier le phosphore amorphe en le traitant par le sulfure de carbone qui ne dissout que le phosphore ordinaire, avait proposé il y a quelques années une nouvelle méthode pour y remédier.

Son procédé est basé sur la différence de densité des deux états allotropiques du phosphore : pour le phosphore ordinaire, elle est en effet de 1,77, tandis que celle du phosphore rouge est 1,964.

Si on prend donc une solution de chlorure de calcium marquant 38° à 40° Baumé, dont la densité est intermédiaire entre celle des deux variétés de phosphore et qu'on y plonge le phosphore impur, la variété ordinaire surnage et on peut l'intercepter facilement avec un peu de sulfure de carbone qui s'en empare, tandis que le phosphore amorphe se précipite au fond du vase. Pour l'obtenir, on n'a donc qu'à décanter le liquide qui le surnage. En opérant deux ou trois lavages successifs, on

arrive à avoir du phosphore amorphe aussi pur que possible.

Cette opération doit être faite dans un vase clos, afin d'empêcher l'évaporation du sulfure de carbone.

Ainsi purifié, le phosphore rouge se présente sous la forme d'une poudre amorphe dont la couleur varie du rouge brun au rouge écarlate ou violacé.

La teinte en est plus vive sous l'influence de l'humidité; il se ternit au contraire quand on le frotte entre deux feuilles de papier.

Sa densité prise à + 10° est de 1,964.

Sa chaleur spécifique d'après M. Regnault est de 0,16981 ; comme on le voit, sa capacité calorifique est moindre que celle du phosphore ordinaire.

Il est inaltérable à l'air et est complétement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le protochlorure de phosphore et le sulfure de carbone ; l'essence de térébenthine et quelques liquides dont le point d'ébullition est très-élevé en dissolvent seuls une petite proportion, mais à chaud seulement.

Il se dissout assez bien dans l'eau chlorée, ainsi que dans la potasse en ébullition ; dans ce dernier cas, il se dégage de l'hydrogène phosphoré gazeux, non inflammable spontanément et il reste un phosphure brun qui fondu avec le phosphore ordinaire, peut donner un phosphore analogue au noir.

Chauffé dans l'air sec, il ne s'enflamme pas comme e phosphore incolore.

A la température de 260°, il commence à se combiner avec l'oxygène, mais la réaction n'est complète que vers

300° et c'est seulement à cette température qu'il devient lumineux dans l'obscurité.

Il se combine au chlore à la température ordinaire pour former d'abord du protochlorure puis du perchlorure ; il y a un dégagement de chaleur mais non de lumière : ce phénomène n'a lieu que si on chauffe le phosphore amorphe dans un courant de chlore, la lumière cesse dès qu'on opère le refroidissement.

Trituré avec le chlorate de potasse, il produit une détonation suivie de lumière et de chaleur.

Mis en présence de l'acide chromique et du bichromate de potasse, il s'enflamme vivement.

En présence de l'oxyde de cuivre et du péroxyde de manganèse, il ne s'enflamme qu'à chaud.

On peut le broyer sans craindre de l'enflammer avec le sucre et les matières organiques du même ordre.

Le phosphore rouge n'est pas susceptible d'agir comme toxique; M. Bussy le premier a avancé ce fait et l'a démontré en 1850 par une expérience ; M. de Vry confirma en 1851 les dires de M. Bussy et depuis, les expériences faites à l'école d'Alfort, ainsi que celles de MM. Orfila et Rigout ne laissent plus de doute à ce sujet.

USAGE DU PHOSPHORE.

Pendant longtemps, le phosphore n'avait pas été d'une grande utilité, ce qui faisait dire au professeur Macquer dans son dictionnaire de chimie (1789).

« On fait avec le phosphore une foule d'expériences
« amusantes, c'est une de ces substances au moyen des-
« quelles les magiciens tels que Comus peuvent faire des

« opérations capables de surprendre beaucoup de ceux « qui ne sont pas dans le secret. »

Aujourd'hui, il n'en est plus ainsi ; dans les laboratoires de chimie, il sert à faire l'analyse de l'air, il sert aussi à la préparation des acides phosphorique, phosphoreux et phosphatique, à celle des hydrogènes phosphorés.

La pharmacie lui emprunte certains produits.

La thérapeutique, enfin, a parfois trouvé dans le phosphore un agent capable de rendre, dans des cas désespérés, des services bien grands : toutefois, l'action de ce médicament sur l'organisme n'étant pas complétement indiquée, il est à désirer que les médecins continuent leurs expériences à ce sujet et il est probable que des mains habiles obtiendront de cette substance éminemment active des résultats que son activité même fait entrevoir et confirmeront une fois de plus le vieil adage : « *Ubi virus, ubi virtus.* »

Les usages du phosphore seraient encore bien restreints s'ils se bornaient là, mais le phosphore est devenu l'objet d'un commerce considérable et sa préparation a pris rang parmi les grandes industries chimiques, depuis que s'est répandu l'emploi des pâtes phosphorées pour la destruction des animaux nuisibles et surtout l'usage des allumettes chimiques qui sont aujourd'hui tellement répandues, qu'on en consomme en France près de 80 millions de kilogrammes par an.

Usage des allumettes chimiques, telle est la cause qui a placé le phosphore au premier rang dans les statistiques criminelles.

Certes, l'introduction des allumettes chimiques dans l'économie domestique constitue un véritable progrès, en ce sens qu'elles nous donnent avec une facilité incomparable le feu nécessaire à nos besoins; mais à côté de cela, n'est-il pas douloureux de voir tous les désastres qu'elles ont causés et qu'elles causent encore de nos jours.

Incendies, suicides, empoisonnements accidentels, empoisonnements criminels, tel est le sinistre cortége que ce progrès traîne à sa suite; sans compter la terrible maladie à laquelle sont exposés les ouvriers qui s'occupent de cette fabrication.

On ne peut disconvenir que c'est payer le progrès bien cher; mais que dire, lorsque des voix aussi autorisées que celles de MM. Poggiale, Chevallier, Devergie, Caussé d'Albi, Tardieu, etc., ont en vain réclamé au nom de la morale, de l'hygiène et de la sécurité publique, la prohibition des allumettes au phosphore ordinaire pour leur substituer celle au phosphore amorphe dont l'innocuité est reconnue.

Certes, à mon âge, on n'est pas de ceux qui croient que c'est un bien public que de voir l'administration se mêler trop souvent et de trop près aux affaires du pays; je suis convaincu au contraire que la liberté est le meilleur et le plus sur moyen de résoudre la plupart des difficultés sociales; autant que qui ce soit, je vénère et je respecte le grand et fécond principe de la liberté de l'exercice de l'industrie proclamé par Turgot et sanctionné en 1789, mais, quand il s'agit d'hygiène et de sécurité publique, je pense qu'il ne doit plus y avoir

d'hésitation et que l'autorité doit intervenir, en prenant à cet égard, des mesures positives et radicales, au lieu de rester dans le *statu quo*.

J'ai cru devoir, à l'appui de ce que je viens de dire, placer ici la statistique criminelle des quinzes dernières années; les chiffres seront plus éloquents que tout ce que je pourrais ajouter.

De 1853 à 1858, 310 crimes par empoisonnement ont té commis; sur ce nombre, 132 l'ont été par l'arsenic, et 74 par le phosphore.

De 1858 à 1863, 205 crimes par empoisonnement ont été commis; sur ce nombre, 40 l'ont été par l'arsenic et 80 par le phosphore.

De 1863 à 1868, 169 crimes par empoisonnement ont été commis; sur ce nombre, 28 l'ont été par l'arsenic et 68 par le phosphore.

Il est facile de voir par ces chiffres que le phosphore se place aujourd'hui au premier rang parmi les substances qui sont employées dans un but homicide; si on ajoute à ces chiffres ceux des empoisonnements accidentels, des suicides, des incendies etc., on n'hésitera pas à reconnaître que c'est à bon droit que l'on sollicite depuis quelques années de l'administration la prohibition des allumettes au phosphore ordinaire.

RECHERCHE DU PHOSPHORE DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La recherche du phosphore dans les cas d'empoisonnement est entourée de difficultés et de complica-

tions qui la rendent toujours délicate et souvent illusoire.

Si l'on songe en effet que le cerveau et la matière nerveuse contiennent une très-forte proportion de phosphore à l'état de liberté, 1,50 °/₀ d'après les analyses de Vauquelin que tous nos organes et tissus divers contiennent aussi du phosphore, non pas à l'état de liberté, mais en combinaisons salines avec des bases alcalines ou terreuses, que tous nos aliments contiennent du phosphate de soude et du phosphate de chaux; on comprend aisément de quelle difficulté devient pour l'expert la tâche qui lui est imposée de savoir si le phosphore retrouvé par l'analyse provient des phosphates naturels de l'économie, ou bien de préparations phosphorées artificielles qu'on y a introduites.

Il est donc indispensable de retrouver le phosphore lui-même en nature; c'est en cela que résident toute la difficulté des recherches et toute la délicatesse des procédés.

Bon nombre de procédés ont été proposés pour atteindre ce but :

1° Quelques chimistes ont proposé de mélanger aux matières et organes suspects du soufre en morceaux et de faire bouillir la masse pendant une demi heure : le phosphore, disaient-ils, se fixe sur le soufre qui devient lumineux dans l'obscurité après un lavage convenable.

Ce procédé, ainsi que le fait observer M. Roussin, peut donner d'excellents résultats quand on l'applique à l'extraction de grandes quantites ae phosphore, mais il

est assurément inacceptable quand il s'agit de quantités minimes.

2° M. Réveil a proposé de déssécher dans le vide de la machine pneumatique, les matières suspectes, de les traiter ensuite par le sulfure de carbone qui dissoudra tout le phosphore, puis de rechercher le phosphore dans ce dernier liquide, et enfin de rechercher le chlorate de potasse ; je ne fais mention de ce procédé que pour mémoire.

3° M. Ruspini conseille d'enfermer les matières suspectes dans un ballon et de suspendre dans son col un papier imprégné d'une solution d'azotate d'argent; si les matières contiennent du phosphore, il se dégagera de l'acide phosphoreux qui formera avec le sel d'argent du phosphure d'argent; ce procédé n'est pas très-exact, en plus il est d'une extrême lenteur; je n'en fais également mention que pour mémoire.

4° M. Meurin traite les matières suspectes par un des dissolvants du phosphore; sulfure de carbone, éther hydrique, alcool, essence de térébenthine (c'est l'éther bouillant qui est le plus avantageux); cela fait, il place la dissolution éthérée dans un flacon dont elle ne doit pas remplir complétement la capacité et verse une dissolution étendue de sulfate de cuivre ou d'azotate d'argent ; il bouche, agite et s'il y a du phosphore, il se forme un précipité noir de phosphure du métal.

Le précipité se forme d'autant plus rapidement que la quantité de phosphore contenue dans les matières suspectes est plus grande.

Ce procédé est bon et peut être employé avec succès;

j'ai obtenu un précipité très-sensible avec deux centigrammes de phosphore en poudre que j'avais incorporés dans quatre cents grammes de matières animales.

5° M. Dussart, se basant sur ce que le phosphore, les phosphures et les acides phosphoreux et hypo-phosphoreux donnent avec l'hydrogène naissant un dégagement d'hydrogène phosphoré qui produit lorsqu'on l'allume une flamme contenant un cône d'une belle coloration vert émeraude, manifeste surtout lorsqu'on l'écrase sur une soucoupe, s'est servi de ce procédé pour reconnaître des traces de phosphore.

L'appareil dans toute sa simplicité se réduit à un appareil de Marsh dont le tube à dégagement se termine par un ajutage en platine; on introduit la matière suspecte dans le flacon où se dégage l'hydrogène et si la substance contient du phosphore, on obtient la coloration caractéristique.

Mais comme certaines matières organiques pourraient empêcher la coloration de la flamme et que d'autres pourraient produire la coloration, alors que cependant la matière suspecte ne contiendrait pas de phosphore, il est bon de distiller la substance à essayer dans un courant d'acide carbonique et de recueillir le produit de la distillation dans une dissolution neutre d'azotate d'argent. On recueille le phosphrue d'argent qui s'est formé si les matières contenaient du phosphore, on le débarrasse par un lavage à l'acide chlorhydrique de l'excès de sel d'argent qu'il peut contenir, cela fait, on le lave plusieurs fois.

On s'assure alors que l'hydrogène que dégage l'appareil est bien pur et on introduit le phosphure d'argent. On remarque alors à la base et au centre de la flamme un petit cône vert qui prend une belle coloration émeraude lorsqu'on écrase la flamme sur une soucoupe.

Ce procédé est excellent et d'une grande sensibilité : je dois remercier M. Marty, professeur agrégé du Val-de-Grâce, de m'avoir fourni les moyens de contrôler les critiques que j'avais lues sur ce procédé et de me convaincre que comme exactitude, il peut marcher de pair avec celui de M. Mitscherlich et que comme sensibilité, il lui est sans doute supérieur ; nous avons en effet obtenu la coloration caractéristique de la flamme avec un appareil de Marsh monté depuis un an et dans lequel M. Marty n'avait introduit l'an dernier qu'une seule allumette ; cet appareil avait fonctionné pendant assez longtemps à l'époque ou il avait été monté, ce qui ne nous a pas empêché d'obtenir la coloration de la flamme pendant une heure environ et que nous aurions pu l'obtenir plus longtemps si nous l'avions voulu.

Si j'en juge par cette expérience, il est probable qu'on doit au moyen de cet appareil pouvoir déceler des quantités de phosphore inférieures encore à celles que peut déceler l'appareil de M. Mitscherlich.

Enfin, c'est à tort que l'on a dit que l'on obtenait le même phénomène avec le phosphore amorphe, on n'obtient aucune colorationsi le phosphore rouge ne contient pas du phosphore ordinaire.

6° M. Mitscherlich, mettant à profit la propriété que

possède le phosphore de répandre des lueurs dans l'obscurité, au contact d'une petite quantité d'air atmosphérique, introduit dans un ballon de verre la matière suspecte divisée en mêmes morceaux, en y ajoutant un peu d'acide sulfurique dans le but de saturer l'ammoniaque qui s'opposerait à la phosphorescence ; au col du ballon est adapté un tube vertical qui se recourbe horizontalement et se replie ensuite verticalement en traversant un manchon de verre dans lequel circule un courant continu d'eau froide.

L'extrémité du tube s'ouvre dans un flacon qui sert de récipient. Le ballon repose sur un large bain de sable que l'on peut chauffer en dessous au moyen de charbon ou d'un fourneau à gaz. L'appareil étant ainsi disposé et placé dans l'obscurité la plus complète en ayant soin d'interposer un écran entre le ballon et le tube où doit se produire la lueur, on chauffe, et si la matière suspecte contient du phosphore, on voit dans la branche descendante du tube à la hauteur du niveau de l'eau dans le manchon, apparaître des lueurs du phosphore.

L'auteur a observé cette phosphorescence pendant plus d'une demi-heure en opérant sur 150 grammes de matière contenant 1 milligramme de phosphore.

MM. Devry, professeur à l'école de médecine de Rotterdam et Van-der-Burg, pharmacien de l'hôpital de la même ville, sont parvenus à obtenir une lueur phosphorescente avec une liqueur 0,00000005 de son poids de phosphore.

Enfin la réaction marche très-bien en présence des corps gras et ne se produit pas avec le phosphore rouge quand il

est parfaitement pur et qu'il ne contient pas de trace du phosphore ordinaire.

Toutefois il est à remarquer que l'éther, l'alcool, etc. empêchent par leur présence la production de la phosphorescence; mais comme ces produits distillent rapidement, ils n'en retardent que momentanément l'apparition; l'essence de térébenthine empêche le phénomène d'une manière permanente.

Quand l'opération est terminée et que la distillation s'est accomplie sans soubressauts ou projection de matières, on recueille l'eau qui s'est condensée dans le récipient et on recherche le phosphore ou l'acide phosphorique.

Cette nouvelle opération sert de contre-épreuve si la phosphorescence a eu lieu pendant la distillation et d'épreuve probante si la phosphorescence n'a pas eu lieu.

Si les matières distillées contenaient des proportions de phosphore assez notable, il est possible d'en recueillir et d'en observer quelques petites gouttelettes au fond de l'eau de condensation. Dans ce cas, le flacon agité dans l'obscurité devient phosphorescent, il répand une odeur phosphoreuse et alliacée, la réaction du liquide est acide; le phosphore en effet s'est oxydé et est, en partie, passé à l'état d'acide phosphoreux ou phosphorique. Si alors on ajoute au liquide quelques centimètres cubes d'acide azotique pur et qu'on fasse évaporer au bain marie, le résidu repris par l'eau distillée contiendra à l'état d'acide phosphorique tout le phosphore qui a passé à la distillation.

Si la quantité de phosphore contenue dans la matière examinée était minime, au lieu de retrouver du phosphore dans l'eau du récipient, on ne trouvera que de l'acide phosphorique.

Dans l'un comme dans l'autre cas, on doit s'assurer de la présence de cet acide.

Un procédé très-bon qui permet de déceler des traces de cet acide est assurément celui de MM. Svanberg et Struve :

Si l'on ajoute à une dissolution au dixième de molybdate d'ammoniaque, assez d'acide nitrique pur pour que le précipité qui s'était d'abord formé disparaisse, et si l'on ajoute ensuite dans ce liquide une petite quantité d'acide phosphorique ou de phosphate, la liqueur devient jaune et laisse même déposer un précipité jaune.

La chaleur accélère la réaction.

Mais M. Leconte, agrégé à la Faculté de médecine, a conseillé un réactif; l'azotate d'urane, qui est d'une telle sensibilité, qu'il donne encore un précipité dans les eaux de lavage du phosphate ammoniaco-magnésien.

Il a en outre l'avantage que l'équivalent du phosphore étant juste 1/7e de celui du phosphate d'urane, l'erreur portant sur le phosphore dans un dosage par ce procédé ne sera que 1/7e de l'erreur totale commise sur le précipité.

Ce dernier procédé permettra donc à l'expert de doser d'une manière à peu près juste le phosphore, dans le cas où la question de quantité relative deviendrait la question capitale du débat.

La présence de l'acide phosphorique dans l'eau de condensation de l'expérience, sera une preuve de la présence du phosphore dans les matières examinées, à la condition toutefois, que la distillation se sera accomplie sans soubressauts ou projection de matières; car, dans ce cas, l'acide phosphorique pourrait provenir des phosphates, des organes ou des aliments qui auraient été décomposés par l'acide sulfurique et dont l'acide phosphorique aurait été entraîné par l'eau.

Comme on le voit, le procédé de M. Murvin, celui de M. Dussart et celui de M. Mitscherlich sont jusqu'à ce jour les seuls qui puissent inspirer la confiance et dont les indications permettront à l''expert d'affirmer la présence du phosphore.

L'expert, cependant, devra avant d'y avoir recours, examiner attentivement les organes et les matières suspectes; cette inspection prolongée et minutieuse, pratiquée à l'œil nu et à la loupe, permet, en effet, souvent d'observer dans les replis de l'estomac ou du gros intestin, ainsi que dans les matières vomies, soit de petits morceaux de bois, soit des fragments de soufre, soit des petites masses de la pâte phosphorée qui garnit l'extrémité des allumettes.

M. Roussin assure qu'il lui est arrivé plus d'une fois de retrouver des fragments qui avaient conservé l'empreinte elle-même de l'extrémité du bois de l'allumette et qui portaient encore adhérents à leur face interne quelques débris brillants de soufre.

Il est bon dans ce cas de recueillir ces morceaux de phosphore et de les diviser en deux parties; l'une que

l'on lavera, que l'on dessèchera à l'aide d'un linge fin et que l'on conservera dans un petit tube de verre parfaitement scellé; l'autre que l'on fondra dans l'eau distillée après l'avoir lavée avec soin.

La première partie sera conservée comme pièces à convictions,

La seconde servira à faire des expériences tendant à démontrer que c'est bien à du phosphore que l'on a affaire.

A l'air, il répandra des fumées blanches caractéristiques.

On percevra une odeur alliacée prononcée.

Par le frottement, il s'enflammera.

Projeté sur des charbons ardents, il s'enflammera également.

Traité par l'acide azotique, il se transformera en acide phosphorique que l'on reconnaîtra par l'azotate d'urane.

CONTRE-POISON DU PHOSPHORE.

Le phosphore n'est toxique qu'à l'état de corps simple.

Très-différent en cela de la plupart des autres poisons minéraux, les acides qui résultent de sa combinaison avec l'oxygène ne sont pas vénéneux quand ils sont suffisamment dilués; au quel cas contraire ils pourraient agir, mais seulement comme poison irritant.

Frappé de ce fait qui est suffisamment démontré aujourd'hui, les chimistes qui avaient cherché un contre-poison du phosphore, avaient songé à oxyder ce corps

pour le faire passer à l'état d'acide, puis à traiter comme on le faisait avant, par la magnésie calcinée.

Pour cela, M. Duflos conseillait l'usage de l'eau chlorée.

M. Bechert, réunissant les deux traitements, fut conduit à faire usage de l'hypochlorite de magnésie qui a une double action :

1° Le chlore, en décomposant l'hydrogène phosphoré, donne naissance à de l'acide phosphorique, et

2° Ce dernier se combine à la magnésie.

Ce procédé a été essayé par plusieurs auteurs (Hollaender, Schuchard de Jollingue) ; mais les résultats observés ont été peu satisfaisants, et d'après les expériences de ce dernier, la magnésie calcinée serait encore l'antidote le moins infaillible et celui sur l'énergie duquel on doit le plus compter.

Le choix de la magnésie n'est pas sans importance et il est essentiel, ainsi que l'a fait remarquer M. le professeur Bussy, que la magnésie calcinée provienne d'un carbonate faiblement calciné, soumis seulement à une température suffisante pour le débarrasser de l'eau et de l'acide carbonique. La magnésie fortement calcinée, telle que celle de Henry, n'absorbe les acides du phosphore qu'avec une extrême lenteur.

Tout récemment, M. Personne, pharmacien de la Pitié, a proposé l'essence de térébenthine pour combattre et annihiler l'action toxique du phosphore.

Une série d'expériences qu'il a entreprises à cet effet prouvent d'une manière concluante l'efficacité de cet antidote.

On l'administre à la dose de 10 à 15 grammes.

Malgré ces expériences récentes et qui jusqu'à présent paraissent concluantes, je me permettrai de donner un procédé de traitement que j'avais imaginé antérieurement aux essais de M. Personne, en mettant à profit la propriété du noir de platine ainsi que celle de la magnésie calcinée.

Après avoir fait vomir le malade, on lui administrera une cuillerée à bouche d'une potion faite avec :

Potion gommeuse, 150 grammes.
Noir de platine, 2 grammes.

Deux minutes après, on administrera un verre d'eau contenant une cuillerée à bouche de magnésie calcinée, comme il a été dit précédemment.

Peu après, on donnera une nouvelle cuillerée de la potion,

On administrera de nouveau de l'eau contenant de la magnésie en suspension et on continuera ainsi jusqu'à ce que la potion soit terminée, en ayant soin, si les vomissements n'avaient pas lieu naturellement, de les provoquer de temps à autres par la titillation de la luette.

On achèvera le traitement par l'usage de boissons délayantes contenant encore de la magnésie en suspension.

Il est facile de se rendre compte de ce qui se passe :

Le noir de platine oxyde le phosphore et le fait rapidement passer à l'état d'acide phosphorique qui se trouve ensuite absorbé par la magnésie.

Ce traitement m'a parfaitement réussi sur un jeune chien qui avait ingéré environ 60 centigrammes de phos-

phore très-divisé en mangeant de la pâte phosphorique destinée à des rats.

Je n'ai eu il est vrai qu'une seule fois l'occasion d'en faire l'application ; malgré cela, j'ai cru devoir signaler ce résultat, espérant que ce procédé étudié et expérimenté de nouveau, pourra peut-être fournir une arme de plus pour combattre ce terrible poison.

En présence des résultats obtenus par M. Personne, j'avais résolu de ne pas parler de cet antidote qui est plus difficile à se procurer et que l'on a moins facilement sous la main ; je ne m'y suis décidé que parce que j'ai été frappé de voir que deux substances agissant en apparence de manières si différentes eussent cependant produit le même résultat. J'ai alors cherché à me rendre compte du mode d'action de l'essence de térébenthine et je suis arrivé par une expérience à me convaincre qu'elle agit exactement de la même façon que le noir de platine, c'est-à-dire en transformant le phosphore en acide phosphorique.

RÉSUMÉ.

En prenant le phosphore pour sujet de cette thèse, j'ai embrassé une matière qui a été étudiée par un grand nombre de savants; on peut dire que le corps dont je viens de tracer l'histoire, a été, depuis le moment de sa découverte, l'objet continuel des recherches de presque tous les chimistes de l'Europe.

Je me suis efforcé de réunir dans ce travail tout ce qui a été produit jusqu'à ce jour.

Je ne saurais cependant le terminer, sans insister de nouveau sur les difficultés que rencontre l'expert qui a pour mission une question chimico-légale de cette nature.

Je crois avoir suffisamment démontré combien cette tâche est délicate et souvent illusoire; il suffit pour en juger, de se rappeler que le phosphore, à cause de sa grande affinité pour l'oxygène, est un corps qui passe rapidement à l'état d'acide, qu'il rencontre alors des bases avec lesquelles il forme les sels; que, d'un autre côté, toutes les parties qui constituent l'organisme, renferment ces composés en quantité plus ou moins grande, et que

les aliments dont nous nous nourrissons en contiennent également.

L'expert ne saurait donc trop se tenir en garde contre toutes ces causes d'erreurs, et il devra bien se rappeler qu'il ne suffit pas qu'il soit convaincu, mais qu'il est important qu'il puisse convaincre les jurés; pour arriver à cela, il sera donc essentiel qu'il n'affirme un empoisonnement que lorsqu'il pourra montrer le poison lui-même en nature (Tunc demum res certa erit, ubi venenum ipsum, repeerietur facile agnoscendum).

Vu, bon à imprimer.
Le Directeur de l'École de pharmacie,
BUSSY.

Vu et permis d'imprimer.
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris
A. MOURIER.



Paris. A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le-Prince, 31.